

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-058895

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl. B44C 1/165
B41M 7/00

(21)Application number : 09-125101 (71)Applicant : NISSHA PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1997 (72)Inventor : NAKAMURA YUZO

(30)Priority

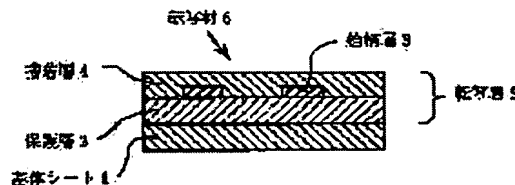
Priority number : 08130726 Priority date : 26.04.1996 Priority country : JP

(54) ACTIVE ENERGY RAY HARDENING RESIN COMPOSITION USED FOR TRANSFER MATERIAL AND PROTECTIVE LAYER FOR TRANSFER MATERIAL AND MANUFACTURE OF MOLDED PRODUCT OF SUPERIOR WEAR RESISTANCE AND CHEMICAL RESISTANCE USING TRANSFER MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a molded product of superior wear resistance and chemical resistance at low cost and eliminate the generation of cracks by containing a polymer having acryl equivalent, hydroxyl value and weight average molecular weight in the specified range and multifunctional isocyanate in an active energy ray hardening resin composition.

SOLUTION: A protective layer 2 is released from a base sheet 1 or a release layer to form an outermost layer of a transfer material when the base sheet 1 is released after transfer or molding simultaneous transfer, and a molded product and back layer 3 are protected from chemicals and friction. For the purpose of forming the protective layer 2, an active energy ray hardening resin composition containing a polymer having the acryl equivalent amount of 100-300g/eq, hydroxyl value of 20-500 and weight average molecular weight of 5000-50000 and multifunctional isocyanate as effective components is used. A molded product of superior wear resistance and chemical resistance can be provided by the arrangement, and cracks are not generated on the curved face sections of the molded product.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3233595

[Date of registration] 21.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (Meta) The acrylic equivalent of 100-300g / eq, hydroxyl values 20-500, the activity energy-line hardenability resin constituent used for the protective layer of the imprint material characterized by containing the polymer and polyfunctional isocyanate of weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle.

[Claim 2] The activity energy-line hardenability resin constituent used for the protective layer of the imprint material according to claim 1 whose polymer is the resultant which carried out the addition reaction of the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid to the glycidyl (meta) acrylate system polymer.

[Claim 3] The activity energy-line hardenability resin constituent used for the protective layer of the imprint material according to claim 2 which is the copolymer with which a glycidyl (meta) acrylate system polymer consists of an alpha and beta-partial saturation monomer which does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate.

[Claim 4] Imprint material to which the protective layer formed on the base sheet which has a mold-release characteristic is characterized by consisting of a heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent of claims 1-3.

[Claim 5] Imprint material according to claim 4 by which the pattern layer and the glue line were prepared one by one on the protective layer.

[Claim 6] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material characterized by passing through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet after pasting up the imprint material of claim 4 or claim 5 on a mold-goods front face.

[Claim 7] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and the chemical resistance using the imprint material which puts the imprint material of claim 4 or claim 5 in shaping metal mold, is made to carry out injection fullness of the resin into a cavity, and is characterized by to pass through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up imprint material on the front face.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The field of the technique in which invention belongs] This invention relates to the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the activity energy-line hardenability resin constituent used for the protective layer of the imprint material which mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained [material] by low cost, and does not generate a crack in the mold-goods curved-surface section, and imprint material, and imprint material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an approach of forming a protective layer in a mold-goods front face, after pasting up the imprint material by which the protective layer was formed on the base sheet which has a mold-release characteristic on a mold-goods front face, there is a replica method which exfoliates a base sheet. Moreover, the above-mentioned imprint material is put in shaping metal mold, injection fullness of the resin is carried out into a cavity, and after making cooling and obtaining resin mold goods and coincidence paste up imprint material on the field, there is a shaping coincidence replica method which exfoliates a base sheet.

[0003] Generally as a protective layer of imprint material, thermosetting resin and activity energy-line hardenability resin are used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in heating at the time of imprint material production and carrying out bridge formation hardening of the thermosetting resin, using thermosetting resin as a protective layer, generally the chemical resistance on the front face of mold goods and abrasion resistance are inferior.

[0005] On the other hand, when an activity energy line is irradiated and bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin is carried out at the time of imprint material production, using activity energy-line hardenability resin as a protective layer, chemical resistance and abrasion resistance can be improved by raising the crosslinking density of resin, but on the other hand a protective layer becomes weak and a crack occurs in the protective layer located in the mold-goods curved-surface section at the time of an imprint.

[0006] Then, the method of carrying out the first stage exposure of the activity energy line at the time of imprint material production, carrying out bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin halfway as other approaches using activity energy-line hardenability resin as a protective layer, carrying out the second stage exposure of the activity energy line, and carrying out full hardening of the activity energy-line hardenability resin again, after an imprint, is also proposed. If an activity energy-line exposure is insufficient in a first stage exposure, in order that a fluidity and adhesiveness may remain in the ink containing activity energy-line hardenability resin, the exposure of a considerable amount is needed for changing a protective layer into a tuck free-lancer's condition. It becomes easy to generate a crack in the protective layer located in the mold-goods curved-surface section on the other hand at the time of an imprint as an exposure is superfluous. Although what is necessary is just

to adjust the dose of a first stage exposure in order to make it to generate and there be no above-mentioned trouble, generally a reaction rate is size, and in order that a dark reaction may progress, control of a dose is not easy [a radical polymerization] even for after an activity energy-line exposure. Moreover, there is also disadvantage that exposure conditions tend to become unstable by degradation of the light source lamp of an activity energy line.

[0007] Moreover, when irradiating an activity energy line at the time of double-width imprint material production, large-scale irradiation equipment is needed and cost starts.

[0008] Therefore, this invention aims at offering the activity energy-line hardenability resin constituent used for the protective layer of the imprint material which the above troubles can be removed [material], and mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained [material] by low cost, and does not generate a crack in the mold-goods curved-surface section at the time of an imprint.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that said technical problem was solvable, when using the activity energy-line hardenability constituent which contains the specific polymer concerning this invention, and polyfunctional isocyanate as an active principle in forming the protective layer of imprint material as a result of inquiring wholeheartedly that said technical problem should be solved.

[0010] That is, the activity energy hardenability resin constituent used for the protective layer of the imprint material of this invention was constituted so that the polymer and polyfunctional isocyanate of the acrylic (meta) equivalent of 100-300g / eq, hydroxyl values 20-500, and weight average molecular weight 5000-50000 might be contained as an active principle.

[0011] Moreover, in the configuration of the above-mentioned constituent, the polymer was constituted so that it might be the resultant which carried out the addition reaction of the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid to the glycidyl (meta) acrylate system polymer.

[0012] Moreover, in the configuration of the above-mentioned constituent, the glycidyl (meta) acrylate system polymer was constituted so that it might be alpha which does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate, and the copolymer which consists of a beta-partial saturation monomer.

[0013] The protective layer formed on the base sheet which has a mold-release characteristic constituted the imprint material of this invention so that it might consist of a heat crosslinking reaction product of the above-mentioned activity energy-line hardenability resin constituent.

[0014] Moreover, in the configuration of the above-mentioned imprint material, it constituted so that a pattern layer and a glue line might be prepared one by one on a protective layer.

[0015] After pasting up the above-mentioned imprint material on a mold-goods front face, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material of this invention was constituted so that it might pass through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet.

[0016] Moreover, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material of this invention puts the above-mentioned imprint material in shaping metal mold, carried out injection fullness of the resin into the cavity, and after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up imprint material on the front face, it was constituted so that it might pass through the process which irradiates the process and activity energy line which exfoliate a base sheet.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail, referring to a drawing. A mimetic diagram [showing 1 of the production process of the mold goods / having excelled in the abrasion resistance using imprint / that a type-section / showing the example of everything but imprint / that a type-section / showing one example / Fig. and drawing 2 start this invention / material / Fig. and drawing 3 start this invention / material and chemical resistance / of imprint / that drawing 1 starts this invention / material example] and drawing 4 are mimetic diagrams [showing the example of everything but the production process of mold goods / having excelled in the abrasion resistance using imprint / starting this invention /

material, and chemical resistance]. the inside of drawing, and 1 -- a base sheet and 2 -- a protective layer and 3 -- a pattern layer and 4 -- a glue line and 5 -- an imprint layer and 6 -- in a heat-resistant rubber-like elasticity object and 9, an ejector half and 10 show a cover half and, as for imprint material and 7, 11 shows [mold goods and 8] melting resin, respectively.

[0018] First, the imprint material 6 of this invention is explained (refer to drawing 1).

[0019] As a base sheet 1 which has a mold-release characteristic, the complex of cellulose system sheets, such as metallic foils, such as resin sheets, such as a polypropylene resin, polyethylene system resin, polyamide system resin, polyester system resin, Pori acrylic resin, and polyvinyl chloride system resin, aluminium foil, and copper foil, glassine, coat paper, and cellophane, or each above sheet etc. can use what is used as a base sheet of the usual imprint material 6.

[0020] What is necessary is just to form the imprint layer 5 directly on the base sheet 1, when the detachability of the imprint layer 5 from the base sheet 1 is good. In order to improve the detachability of the imprint layer 5 from the base sheet 1, before forming the imprint layer 5 on the base sheet 1, a mold release layer may be formed extensively. When a mold release layer exfoliates the base sheet 1 after an imprint or a shaping coincidence imprint, it is released from mold from the imprint layer 5 with the base sheet 1. As the quality of the material of a mold release layer, a melamine resin system release agent, a silicone resin system release agent, a fluororesin system release agent, a cellulosic system release agent, a urea-resin system release agent, a polyolefin resin system release agent, paraffin series release agents, these compound-die release agents, etc. can be used. As the formation approach of a mold release layer, there are print processes, such as the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, a spray coating method, the lip coat method, and a comma coating method, gravure, and screen printing.

[0021] A protective layer 2 is a layer for exfoliating from the base sheet 1 or a mold release layer, becoming the outermost layer of an imprint object, when the base sheet 1 is exfoliated after an imprint or a shaping coincidence imprint, and protecting mold goods 7 and the pattern layer 3 from a chemical or friction. In order to form this protective layer 2, the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of the acrylic (meta) equivalent of 100-300g / eq, hydroxyl values 20-500, and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle is used.

[0022] Let the polymer of a protective layer 2 be specific loadings in consideration of physical / chemical military requirement of the protective layer 2 before and behind an activity energy-line exposure. That is, the acrylic (meta) equivalent is preferably made into 150 - 300 g/eq 100 to 300 g/eq from the point of the hardenability at the time of an activity energy-line exposure.

(Meta) When the acrylic equivalent is larger than 300g/eq, the abrasion resistance after an activity energy-line exposure is inadequate, and obtaining is difficult for the thing of less than 100 g/eq. moreover, the hydroxyl value of a reactant point with the polyfunctional isocyanate used together to a polymer -- 20-500 -- it is preferably referred to as 100-300. When a hydroxyl value is less than 20, a reaction with polyfunctional isocyanate is inadequate and the heat degree of cross linking of the protective layer 2 of the imprint material 6 is low. Therefore, when adhesiveness remains or solvent resistance runs short, there is disadvantage, like it becomes difficult to print, pile up or roll round the imprint material 6. Moreover, obtaining is difficult for that to which a hydroxyl value exceeds 500. the weight average molecular weight of a polymer -- 5000-50000 -- it is 8000-40000 preferably. Since the adhesiveness of the protective layer 2 of the imprint material 6 remains [the weight average molecular weight of a polymer] less than by 5000 or solvent resistance runs short, it becomes difficult to print, pile up or roll round the imprint material 6 too, and there is disadvantage -- a clear pattern is not obtained. Moreover, in exceeding 50000, resin viscosity becomes high too much, and the spreading workability of ink falls.

[0023] As the manufacture approach of a polymer, there is especially no limitation and it can adopt a well-known approach conventionally. For example, there are alpha which contains an epoxy group in alpha which contains a hydroxyl group in the approach of introducing an acryloyl (meta) radical into some side chains of the polymer containing [1] hydroxyl group and the

copolymer containing [2] carboxyl groups, the method of carrying out the condensation reaction of the beta-partial saturation monomer, and the copolymer containing [3] carboxyl groups, an approach of carrying out the addition reaction of the beta-partial saturation monomer, an approach to which alpha and beta-unsaturated carboxylic acid be made to react at [4] epoxy-group content polymer.

[0024] An approach [4] is taken for an example and the manufacture approach of the polymer used by this invention is explained more concretely. For example, the polymer used by this invention by the approach of making alpha, such as an acrylic acid, and beta-unsaturated carboxylic acid reacting to the polymer which has a glycidyl group can be obtained easily. A copolymer with alpha and beta-partial saturation monomer in which the thing desirable as a polymer which has a glycidyl group does not contain a homopolymer, and the glycidyl (meta) acrylate and the carboxyl group of for example, glycidyl (meta) acrylate etc. is mentioned. As alpha which does not contain this carboxyl group, and a beta-partial saturation monomer, various kinds of acrylic ester (meta), styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, etc. can be illustrated. If alpha and beta-partial saturation monomer containing a carboxyl group is used, bridge formation arises in copolymerization reaction time with glycidyl (meta) acrylate, and it is not desirable in order to gel, hyperviscosity-izing or.

[0025] make it any -- in case the all directions method of aforementioned [1] - [4] is adopted, it is necessary to perform suitably conditioning, such as classes of a use monomer or polymer, and these amount used, so that said numerical limited range in connection with a polymer may be satisfied This actuation is common knowledge at a person concerned.

[0026] As polyfunctional isocyanate used together with a polymer in this invention, there is no limitation according to rank and it can use well-known various kinds. For example, the prepolymer to which isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate, 1, 6-hexane diisocyanate, the above-mentioned trimer, polyhydric alcohol, and the above-mentioned diisocyanate were made to react can be used. On the occasion of the laminating of the pattern layer 3 to a protective layer 2 top, or a glue line 4, it is [of using polyfunctional isocyanate together with a polymer by this invention] reasonable in satisfying the resistance to the solvent which keeps low the adhesiveness of the protective layer 2 before an activity energy-line exposure, and is contained in the formation ink of the pattern layer 3 or a glue line 4 to some extent. That is, make the hydroxyl group contained in a polymer, and the isocyanate radical of polyfunctional isocyanate react, and a slight heat bridge formation object is made to form, and let the above-mentioned engine performance be a grant plug.

[0027] the operating rate of a polymer and polyfunctional isocyanate -- the number of hydroxyl groups in a polymer, and isocyanate -- a rate with the base -- $1 / 0.01 - 1/1$ -- being preferably set to $1 / 0.05 - 1/0.8$ is determined.

[0028] Moreover, the activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer 2 can contain the following components if needed in addition to a polymer and polyfunctional isocyanate. That is, they are a reactant dilution monomer, a solvent, a coloring agent, etc. Moreover, when using an electron ray on the occasion of an activity energy-line exposure, sufficient effectiveness can be demonstrated, without using a photopolymerization initiator, but to use ultraviolet rays, it is necessary to add various kinds of well-known photopolymerization initiators. Moreover, the thing whose colored thing is not colored, either is sufficient as a protective layer 2.

[0029] The activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer 2 may be made to contain lubricant if needed. Since surface roughening of the front face of a protective layer 2 is carried out, it is because it becomes easy to wind as a sheet and is hard coming to generate blocking. Moreover, it can rub and the resistance over ***** can be increased. As lubricant, synthetic resins, such as waxes, such as polyethylene wax, paraffin wax, a synthetic wax, and a montan wax, a silicone system, and a fluorine system, can be used, for example. Lubricant is made to contain in 1 - 6% of the weight of an amount preferably 0.5 to 15% of the weight. If the amount of lubricant is less than 0.5 % of the weight, prevention of blocking and the effectiveness of friction ***** resistance will decrease, and if it exceeds 15 % of the

weight, the transparency of a protective layer will get extremely bad.

[0030] The activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer 2 contains an ethylene nature partial saturation radical, a hydroxyl group, and an isocyanate radical. If this activity energy-line hardenability resin constituent is heated, a hydroxyl group and an isocyanate radical will react and a bridge will be constructed over resin. Moreover, if this activity energy-line hardenability resin constituent is exposed to an activity energy line, an ethylene nature partial saturation radical will carry out a polymerization, and a bridge will be constructed over resin. That is, a bridge is constructed over the activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer 2 by both heat and the activity energy line.

[0031] As the formation approach of a protective layer 2, there are print processes, such as the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, a comma coating method, and the lip coat method, gravure, and screen printing. Generally, 0.5-30 micrometers of protective layers 2 are preferably formed in the thickness of 1-6 micrometers. If abrasion resistance and chemical resistance are weak when the thickness of a protective layer 2 is less than 0.5 micrometers, and it exceeds 30 micrometers, it will become cost quantity, and a foil piece worsens, and a protective layer 2 remains in an unnecessary part, and it becomes weld flash.

[0032] By heating the protective layer 2 formed as mentioned above, a protective layer 2 serves as a heat crosslinking reaction product of an activity energy-line hardenability resin constituent. Since this heat crosslinking reaction product is in a tuck free-lancer's condition, it becomes easy to print other layers on a protective layer 2, and to pile up, or to roll round the imprint material 6. Since a bridge is not constructed over this ethylene nature partial saturation radical contained in an activity energy-line hardenability resin constituent in the heated phase, the activity energy-line hardenability resin constituent has not carried out bridge formation hardening completely. If a condition paraphrase is carried out, it will be in the condition of bridge formation hardening halfway. Therefore, a protective layer 2 can be adapted for the curved surface of mold goods, and has the flexibility of extent which does not produce a crack. The crosslinking reaction by heating is easy to control as compared with the crosslinking reaction by activity energy-line exposure. Therefore, extent over which a protective layer 2 is made to construct a bridge can be suitably defined according to the class of activity energy-line hardenability resin constituent to be used, the curvature of mold goods, etc.

[0033] The pattern layer 3 is usually formed as a printing layer on a protective layer 2. It is good to use the coloring ink which uses resin, such as polyvinyl system resin, polyamide system resin, polyester system resin, Pori acrylic resin, polyurethane system resin, polyvinyl-acetal system resin, polyester polyurethane system resin, cellulose ester system resin, and alkyd resin, as a binder, and contains the pigment or color of a suitable color as a coloring agent as the quality of the material of a printing layer. It is good to use the usual print processes, such as offset printing, gravure, and screen printing, etc. as the formation approach of the pattern layer 3. In order to perform multicolored printing and a gradation expression especially, offset printing and gravure are suitable. Moreover, in the case of monochrome, the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, a comma coating method, and the lip coat method, are also employable. According to a pattern to express, the pattern layer 3 may be partially formed, when preparing extensively. Moreover, the pattern layer 3 may consist of combination of the thing which consists of a metal vacuum evaporatio layer or a printing layer, and a metal vacuum evaporatio layer.

[0034] A glue line 4 pastes up above-mentioned each class on mold-goods 7 front face. A glue line 4 is formed in the part on a protective layer 2 or the pattern layer 3 to make it paste. That is, if a part to make it pasting is all-out, a glue line 4 is formed extensively. Moreover, if a part to make it pasting is partial, a glue line 4 is formed partially. As a glue line 4, the thermosensitive or pressure-sensitive resin suitable for the material of mold goods 7 is used suitably. For example, when the quality of the material of mold goods 7 is Pori acrylic resin, it is good to use Pori acrylic resin. Moreover, what is necessary is just to use these resin, affinitive Pori acrylic resin, polystyrene system resin, polyamide system resin, etc., when the quality of the materials of mold

goods 7 are polyphenylene oxide polystyrene system resin, polycarbonate system resin, styrene copolymer system resin, and polystyrene system blend resin. Furthermore, when the quality of the material of mold goods 7 is polypropylene resin, chlorination polyolefin resin, chlorination ethylene-vinylacetate copolymer resin, cyclized rubber, and cumarone indene resin are usable. As the formation approach of a glue line 4, there are print processes, such as the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, and a comma coating method, gravure, and screen printing. In addition, when a protective layer 2 and the pattern layer 3 have an adhesive property enough to mold goods 7, it is not necessary to form a glue line 4.

[0035] in addition, the voice which described the configuration of the imprint layer 5 above -- when it is not limited like and uses the aiming only at surface-protection processing imprint [/ the base design or transparency of mold goods 7] material 6, sequential formation of a protective layer 2 and the glue line 4 can be carried out as mentioned above on the base sheet 1, and the pattern layer 3 can be omitted from the imprint layer 5 (refer to drawing 2).

[0036] Moreover, a support layer may be prepared between the imprint layers 5. A support layer can raise the adhesion between the imprint layers 5, or it is a resin layer for protecting mold goods 7 and the pattern layer 3 from a chemical, for example, thermoplastics, such as thermosetting resin, such as 2 liquid hardenability urethane resin, a melamine system, and an epoxy system, and vinyl chloride copolymer resin, can be used for it. As the formation approach of a support layer, there are print processes, such as the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, and a comma coating method, gravure, and screen printing.

[0037] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance which are hereafter applied to this invention using the imprint material 6 of the above mentioned lamination is explained.

[0038] First, a glue line 4 side is turned down and the imprint material 6 is arranged on mold goods 7 (refer to drawing 3). Next, heat or/and a pressure are applied from the base sheet 1 side of the imprint material 6 through the heat-resistant rubber-like elasticity object 8 set as the temperature of about 80-260 degrees C, a pressure 50 - about two 200 kg/m conditions, using the imprint machines equipped with the heat-resistant rubber-like elasticity object 8, for example, silicone rubber, such as a roll imprint machine and an up-and-down imprint machine. By carrying out like this, a glue line 4 pastes mold-goods 7 front face. Subsequently, if the base sheet 1 is removed after cooling, exfoliation will take place in the interface of the base sheet 1 and a protective layer 2. Moreover, if the base sheet 1 is removed when a mold release layer is prepared on the base sheet 1, exfoliation will take place in the interface of a mold release layer and a protective layer 2. Finally, bridge formation hardening of the protective layer 2 imprinted by mold goods 7 is completely carried out by irradiating an activity energy line. In addition, the process which irradiates an activity energy line may be performed before the process which exfoliates the base sheet 1.

[0039] As an activity energy line, an electron ray, ultraviolet rays, a gamma ray, etc. can be mentioned. Exposure conditions are defined according to an activity energy-line hardenability resin constituent.

[0040] As mold goods 7, although the quality of the material is not limited, the resin mold goods 7, woodwork products, or these compound products can be mentioned especially. Transparence and translucent and opaque any are sufficient as these. Moreover, mold goods 7 do not need to be colored even if colored. As resin, general-purpose resin, such as polystyrene system resin, polyolefine system resin, ABS plastics, an AS resin, and AN resin, can be mentioned. Moreover, polyphenylene oxide polystyrene system resin, polycarbonate system resin, Polyacetal system resin, acrylic resin, polycarbonate denaturation polyphenylene ether resin, Polyethylene terephthalate resin, polybutyrene terephthalate resin, General-purpose engineering plastics and polysulfone resin, such as ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin, Super engineering plastics, such as polyphenylene sulfide system resin, polyphenylene oxide system resin, polyacrylate resin, polyetherimide resin, polyimide resin, liquid crystal polyester resin, and poly allyl compound system heatproof resin, can also be used. Furthermore, the compound resin which added reinforcing materials, such as a glass fiber and an inorganic filler, can also be used.

[0041] Next, how to give abrasion resistance and chemical resistance to resin mold-goods 7

front face using the shaping coincidence replica method by injection molding is explained using the above mentioned imprint material 6 (refer to drawing 4). First, the imprint material 6 is sent in so that the imprint layer 5 may be carried out inside into the molding die which consists of an ejector half 9 and a cover half 10, that is, the base sheet 1 may touch a cover half 10. Under the present circumstances, you may also send in one imprint material 6 of a sheet at a time, and may also send in the need part of the long imprint material 6 intermittently. When using the long imprint material 6, it is good to use the feed gear which has a positioning device and to make it in agreement [the aim of the pattern layer 3 of the imprint material 6 and a molding die]. Moreover, if the imprint material 6 is fixed by the ejector half 9 and the cover half 10 after a sensor detects the location of the imprint material 6 in case the imprint material 6 is sent in intermittently, since the imprint material 6 can be fixed in the always same location and a location gap of the pattern layer 3 does not arise, it is convenient. After closing a molding die, injection fullness of the melting resin 11 is carried out into metal mold from the gate established in the ejector half 9, and forming mold goods 7 and coincidence are made to paste up the imprint material 6 on the field. After cooling the resin mold goods 7, a molding die is opened and the resin mold goods 7 are taken out. Finally, after removing the base sheet 1, bridge formation hardening of the protective layer 2 is completely carried out by irradiating an activity energy line. Moreover, after irradiating an activity energy line, the base sheet 1 may be removed.

[0042]

[Example] Although the following examples and examples of a comparison are given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited to these examples. In addition, the section and % are [the following and] weight criteria.

[0043] A polyester resin film with a thickness of 38 micrometers is used as an example 1 base sheet. After applying a melamine resin system release agent to the thickness of 1 micrometer with gravure and forming a mold release layer on a base sheet, it is following varnish A200 section (solid content 100 section), 1, and 6-hexane diisocyanate trimer (it trade-name—coronate—HX(s)) on it. The protective layer which blended the 5 by Japan polyurethane industrial incorporated company section and the photopolymerization initiator (trade name IRUGAKYUA 184, Ciba-Geigy make) 5 section was formed with gravure. Protection layer thickness could be 5 micrometers. By heating for 20 seconds at 150 degrees C, bridge formation hardening of the protective layer was carried out halfway, it carried out in acrylic ink as a pattern layer, sequential printing formation of the acrylic resin was carried out with gravure as a glue line, and imprint material was obtained.

[0044] In addition, Varnish A is the following, and was made and obtained. First, after teaching the glycidyl methacrylate (henceforth GMA) 175 section, methyl methacrylate (henceforth MMA) 75 section, lauryl mercaptan 1.3 section, butyl-acetate 1000 section and 2, and 2'-azobisisobutyronitril (henceforth azobisobutyronitril) 7.5 section to the reactor equipped with churning equipment, a cooling pipe, a dropping funnel, and nitrogen installation tubing, the temperature up was carried out until it applied to the bottom of a nitrogen air current for about 1 hour and whenever [system internal temperature] became about 90 degrees C, and it was kept warm for 1 hour. Subsequently, from the dropping funnel which taught the mixed liquor which consists of the GMA525 section, the MMA225 section, the lauryl mercaptan 3.7 section, and the azobisobutyronitril 22.5 section beforehand, about 2 hours was required, mixed liquor was dropped in the system, the azobisobutyronitril 10 section was taught to the bottom of a nitrogen air current after keeping it warm to this temperature for 3 hours, and it was kept warm for 1 hour. Then, the temperature up was carried out to 120 degrees C, and it was kept warm for 2 hours. Nitrogen installation tubing was again attached to air installation tubing after cooling to 60 degrees C, and after teaching the acrylic-acid (henceforth AA) 355 section, the METOKINON 2.0 section, and the triphenylphosphine 5.4 section and mixing, the temperature up was carried out to 110 degrees C under air bubbling. At this temperature, the METOKINON 1.4 section was taught after 8-hour incubation, and it cooled, ethyl acetate was added so that a nonvolatile matter might become 50%, and Varnish A was obtained. The polymers contained in Varnish A were acrylic equivalent 270 g/eq, a hydroxyl value 204, and weight average molecular weight 18000 (based on the styrene conversion by GPC).

[0045] After imprinting on the surface of mold goods using a shaping coincidence replica method using this imprint material, the base sheet was removed, ultraviolet rays were irradiated and bridge formation hardening of the protective layer was carried out completely. In addition, the process condition was made into the resin temperature of 240 degrees C, the die temperature of 55 degrees C, and the resin pressure of about 300kg/cm². Mold goods used the quality of the material as acrylic resin, 95mm long and 65mm wide, started and fabricated it 4.5mm and R2.5mm [of the corner section] in the shape of a tray. Exposure conditions were made into 120 w/cm, six LGTs, lamp height of 10cm, and belt speed 15 m/min.

[0046] A polyester resin film with a thickness of 38 micrometers is used as an example 2 base sheet. After applying a melamine resin system release agent to the thickness of 1 micrometer by the gravure coat method and forming a mold release layer on a base sheet, It is following varnish A200 section (solid content 100 section), 1, and 6-hexane diisocyanate trimer (it trade-name=coronate-HX(s)) on it. Sequential formation of the protective layer which blended the 10 by Japan polyurethane industrial incorporated company section and the photopolymerization initiator (trade name IRUGAKYUA 184, Ciba-Geigy make) 5 section was carried out by the lip coat method. Protection layer thickness could be 5 micrometers. By heating for 20 seconds at 150 degrees C, bridge formation hardening of the protective layer was carried out halfway, as a support layer, it carried out in acrylic ink as urethane system ink and a pattern layer, sequential printing formation of the acrylic resin was carried out with gravure as a glue line, and imprint material was obtained.

[0047] After imprinting on the surface of mold goods like an example 1 using a shaping coincidence replica method using this imprint material, the base sheet was removed, ultraviolet rays were irradiated and bridge formation hardening of the protective layer was carried out completely. Exposure conditions were made into 120 w/cm, two LGTs, lamp height of 10cm, and belt speed 2.5 m/min.

[0048] It replaced with the varnish A of example 3 example 1, and outside which used Varnish B was carried out like the example 1. Varnish B changed the amount of the monomer used in the GMA250 section and post-preparation into the GMA750 section for the amount of the monomer used which teaches the first stage and comes out, and changed the amount of AA used to the 507 sections. The polymers contained in Varnish B were acrylic equivalent 214 g/eq, a hydroxyl value 262, and weight average molecular weight 20000.

[0049] After forming with gravure the protective layer which blended example of comparison A1 silicon system resin ("TPR6701" by Toshiba Silicone, Inc.), outside of having carried out bridge formation hardening of the protective layer completely with heating at the time of imprint material production and not irradiating ultraviolet rays after an imprint was carried out like the example 1.

[0050] After forming with gravure the protective layer which blended the urethane acrylate which has an example of comparison A duplex affinity double bond, the reactant diluent, and the photopolymerization initiator, outside of having carried out bridge formation hardening of the protective layer completely by UV irradiation at the time of imprint material production and not irradiating ultraviolet rays after an imprint was carried out like the example 1. The exposure conditions at the time of imprint material production were made into 120 w/cm, two LGTs, lamp height of 5cm, and belt speed 20 m/min.

[0051] Outside which the first stage exposure of the ultraviolet rays is carried out at the time of imprint material production, and bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin is halfway carried out after forming with gravure the protective layer which blended the urethane acrylate which has an example A3 polymerization nature double bond of a comparison, thermoplastic acrylic resin, and a photopolymerization initiator, and the second stage exposure of the ultraviolet rays is carried out [outside], and carries out bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin completely again after an imprint was carried out like the example 1. The exposure conditions at the time of imprint material production were made into 120 w/cm, one LGT, lamp height of 10cm, and belt speed 50 m/min.

[0052] It replaced with Varnish A and Varnish B of an example of comparison B example, and outside which used Varnish C was carried out like the example 1. Varnish C changed the amount

of the monomer used in the GMA125 section, the MMA125 section, and post-preparation into the GMA375 section and the MMA375 section for the amount of the monomer used which teaches the first stage and comes out, and changed the amount of AA used to the 254 sections. The polymers contained in Varnish C were acrylic equivalent 355 g/eq, a hydroxyl value 158, and weight average molecular weight 17000.

[0053] The performance evaluation of the existence of a crack, chemical resistance, and abrasion resistance was performed, respectively about the above-mentioned examples 1-3 and example A of comparison 1-3, and the example B of a comparison (Table 1). the existence of a crack -- the condition of a mold-goods curved surface -- observing -- a visual judgment -- O generating nothing and ** -- a little -- generating and x -- either of the generating estimated considerably. chemical resistance sinks a methanol into gauze -- making -- the condition of the front face after 50 round-trip ***** -- observing -- a visual judgment -- O generating nothing and ** -- a little -- generating and x -- either of the generating estimated considerably. abrasion resistance -- #000 steel wool of 1cm angle -- a load (100g, 300g) -- applying -- the movable distance of 2cm, and 2 round trips / second -- it is -- the front face after 200 round trips -- getting damaged -- extent -- observing -- a visual judgment -- O fitness and ** -- either of a defect and poor x estimated a little.

[0054]

[Table 1]

	クラック	耐薬品性	耐磨耗性	
			100g	300g
実施例 1	○	○	○	△
実施例 2	○	○	○	△
実施例 3	○	○	○	○
比較例 A 1	△	△	△	×
比較例 A 2	×	○	○	○
比較例 A 3	○	△	△	×
比較例 B	○	○	×	×

[0055] The following thing is clear from the evaluation result of Table 1. That is, the examples 1-3 which have the protective layer which turns into the outermost layer from the heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of the acrylic equivalent of 100-300g / eq, hydroxyl values 20-500, and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle are excellent in abrasion resistance and chemical resistance, and the crack has not generated them in the mold-goods curved-surface section. On the other hand, even if the result with which should be satisfied of a crack, abrasion resistance, and chemical-resistant all was not obtained but the example A2 of a comparison was excellent in abrasion resistance and chemical resistance, the crack generated many examples A1 of a comparison, and example A3 of a comparison was what is inferior with abrasion resistance and chemical resistance, although a

crack did not occur. Moreover, since the acrylic equivalent of the polymer which contains the example B of a comparison which has the protective layer which consists of a heat crosslinking reaction product of an activity energy-line hardenability resin constituent as well as examples 1-3 in an activity energy-line hardenability resin constituent has exceeded the specific range, abrasion resistance is inferior.

[0056]

[Effect of the Invention] A protective layer this invention The acrylic (meta) equivalents 100-300g / eq. It consists of a heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle. Since bridge formation hardening of this protective layer imprinted on the surface of mold goods is carried out by activity energy-line exposure, mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained, and a crack is not generated in the mold-goods curved-surface section. Moreover, in order to carry out bridge formation hardening of the protective layer halfway with heating at the time of imprint material production, on the occasion of an activity energy-line exposure, huge activity energy-line irradiation equipment is unnecessary, and it ends with low cost.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the type section Fig. showing one example of the imprint material concerning this invention.

[Drawing 2] It is the type section Fig. showing other examples of the imprint material concerning this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing one example of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material concerning this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing other examples of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance using the imprint material concerning this invention.

[Description of Notations]

- 1 Base Sheet
- 2 Protective Layer
- 3 Pattern Layer
- 4 Glue Line
- 5 Imprint Layer
- 6 Imprint Material
- 7 Mold Goods
- 8 Heat-resistant Rubber-like Elasticity Object
- 9 Ejector Half
- 10 Cover Half
- 11 Melting Resin

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-58895

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
B 4 4 C	1/165		B 4 4 C	1/165	D
B 4 1 M	7/00		B 4 1 M	7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-125101

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-130726

(32) 優先日 平8(1996) 4月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000231361

日本写真印刷株式会社

京都府京都市中京区壬生花井町3番地

(72) 発明者 中村 祐三

京都府京都市中京区壬生花井町3番地 日

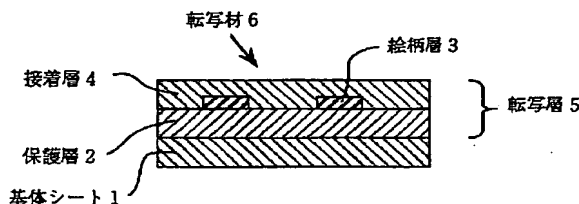
本写真印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 転写材と転写材の保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、および転写材を用いた耐
磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつ転写時に成形品曲面部においてクラックを発生させない転写材の保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供する。

【構成】 離型性を有する基体シート1上に少なくとも保護層2が設けられた転写材5において、保護層2が、(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル当量100~300g/e
q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有することを特徴とする転写材の保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリマーが、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体に α 、 β -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物である請求項1記載の転写材の保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 グリシジル(メタ)アクリレート系重合体が、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体である請求項2記載の転写材の保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 離型性を有する基体シート上に形成された保護層が、請求項1~3の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなることを特徴とする転写材。

【請求項5】 保護層の上に絵柄層および接着層が順次設けられた請求項4に記載の転写材。

【請求項6】 請求項4または請求項5の転写材を成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経ることを特徴とする転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項7】 請求項4または請求項5の転写材を成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に転写材を接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経ることを特徴とする転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつ成形品曲面においてクラックを発生させない転写材と転写材の保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、および転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、成形品表面に保護層を形成する方法としては、離型性を有する基体シート上に保護層が形成された転写材を成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離する転写法がある。また、上記転写材を成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、冷却して樹脂成形品を得ると同時にその面に転写材を接着させた後、基体シートを剥離する成形同時転写

法がある。

【0003】転写材の保護層としては、一般に、熱硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、保護層として熱硬化性樹脂を用い、転写材作製時に加熱して熱硬化性樹脂を架橋硬化させる場合には、成形品表面の耐薬品性、耐摩耗性が一般的に劣る。

10 【0005】一方、保護層として活性エネルギー線硬化性樹脂を用い、転写材作製時に活性エネルギー線を照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を架橋硬化させた場合には、樹脂の架橋密度を高めることにより耐薬品性、耐摩耗性を改良できるが、その反面、保護層が脆くなり、転写時に成形品曲面部に位置する保護層にクラックが発生する。

20 【0006】そこで、保護層として活性エネルギー線硬化性樹脂を用いる他の方法として、転写材作製時に活性エネルギー線を第一段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を半ば架橋硬化させ、転写後に再度、活性エネルギー線を第二段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を完全硬化させる方法も提案されている。第一段照射において活性エネルギー線照射が足りないと、活性エネルギー線硬化性樹脂を含むインキに流動性や粘着性が残るため、保護層をタックフリーの状態にするには相当量の照射が必要となる。一方、照射量が過剰であると、転写時に成形品曲面部に位置する保護層にクラックが発生しやすくなる。上記問題点が発生しないようにするには、第一段照射の照射量を調節すればよいが、ラジカル重合は、一般に反応速度が大であり、活性エネルギー線照射後も暗反応が進むため、照射量の抑制が容易でない。また、活性エネルギー線の光源ランプの劣化により照射条件が不安定になり易いという不利もある。

30 【0007】また、広幅の転写材作製時に活性エネルギー線を照射する場合、大掛かりな照射装置を必要とし、コストがかかる。

40 【0008】したがって、本発明は、以上のような問題点を取り除き、耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつ転写時に成形品曲面においてクラックを発生させない転写材の保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、転写材の保護層を形成するに当たり、本発明に係る特定のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性組成物を用いれば、前記課題を解決できることを見出した。

50 【0010】すなわち、本発明の転写材の保護層に用い

る活性エネルギー硬化性樹脂組成物は、(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有するように構成した。

【0011】また、上記組成物の構成において、ポリマーを、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体に α 、 β -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物であるように構成した。

【0012】また、上記組成物の構成において、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体を、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体であるように構成した。

【0013】本発明の転写材は、離型性を有する基体シート上に形成された保護層が、上記の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなるように構成した。

【0014】また、上記転写材の構成において、保護層の上に絵柄層および接着層を順次設けるように構成した。

【0015】本発明の転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、上記転写材を成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経るように構成した。

【0016】また、本発明の転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、上記転写材を成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に転写材を接着させた後、基体シートを剥離する工程および活性エネルギー線を照射する工程を経るように構成した。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明について詳細に説明する。図1は本発明に係る転写材の一実施例を示す模式断面図、図2は本発明に係る転写材の他の実施例を示す模式断面図、図3は本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図、図4は本発明に係る転写材を用いた耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。図中、1は基体シート、2は保護層、3は絵柄層、4は接着層、5は転写層、6は転写材、7は成形品、8は耐熱ゴム状弾性体、9は可動型、10は固定型、11は溶融樹脂をそれぞれ示す。

【0018】まず、本発明の転写材6について説明する(図1参照)。

【0019】離型性を有する基体シート1としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポ

リ塩化ビニル系樹脂などの樹脂シート、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔、グラシン紙、コート紙、セロハンなどのセルロース系シート、あるいは以上の各シートの複合体など、通常の転写材6の基体シートとして用いられるものを使用することができる。

【0020】基体シート1からの転写層5の剥離性が良い場合には、基体シート1上に転写層5を直接設ければよい。基体シート1からの転写層5の剥離性を改善するためには、基体シート1上に転写層5を設ける前に、離型層を全面的に形成してもよい。離型層は、転写後または成形同時転写後に基体シート1を剥離した際に、基体シート1とともに転写層5から離型する。離型層の材質としては、メラミン樹脂系離型剤、シリコン樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤、セルロース誘導体系離型剤、尿素樹脂系離型剤、ポリオレフィン樹脂系離型剤、パラフィン系離型剤およびこれらの複合型離型剤などを用いることができる。離型層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、スプレーコート法、リップコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。

【0021】保護層2は、転写後または成形同時転写後に基体シート1を剥離した際に基体シート1または離型層から剥離して転写物の最外層となり、薬品や摩擦から成形品7や絵柄層3を保護するための層である。この保護層2を形成するには、(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いる。

【0022】保護層2のポリマーは、活性エネルギー線照射前後の保護層2の物理的・化学的要求性能を考慮して、特定の配合量とされる。すなわち、活性エネルギー線照射時の硬化性の点から、(メタ)アクリル当量は100~300g/e q、好ましくは150~300g/e qとされる。(メタ)アクリル当量が300g/e qよりも大きい場合は、活性エネルギー線照射後の耐摩耗性が不十分であり、また100g/e q未満のものは得るのが難しい。また、併用する多官能イソシアネートとの反応性の点から、ポリマーの水酸基価は20~500、好ましくは100~300とされる。水酸基価が20未満の場合には、多官能イソシアネートとの反応が不十分であり、転写材6の保護層2の熱架橋度が低い。そのため粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足したりすることにより、転写材6を刷り重ねたり巻き取ったりすることが難しくなるなどの不利がある。また、水酸基価が500を超えるものは得ることが難しい。ポリマーの重量平均分子量は、5000~50000、好ましくは8000~40000である。ポリマーの重量平均分子量が5000未満では転写材6の保護層2の粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足したりするため、やはり転写材6を刷り重ねたり巻き取ったりすることが難しくな

り、鮮明な絵柄が得られないなどの不利がある。また、50000を越える場合には樹脂粘度が高くなり過ぎ、インキの塗布作業性が低下する。

【0023】ポリマーの製造方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法を採用できる。例えば、[1] 水酸基を含有する重合体の側鎖の一部に(メタ)アクリロイル基を導入する方法、[2] カルボキシル基を含有する共重合体に水酸基を含有する α 、 β -不飽和単量体を縮合反応させる方法、[3] カルボキシル基を含有する共重合体にエポキシ基を含有する α 、 β -不飽和単量体を付加反応させる方法、[4] エポキシ基含有重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させる方法などがある。

【0024】方法[4]を例にとり、本発明で用いるポリマーの製造方法をより具体的に説明する。例えば、グリシジル基を有するポリマーにアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させる方法により本発明で用いるポリマーを容易に得ることができる。グリシジル基を有するポリマーとして好ましいのは、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。このカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体としては、各種の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが例示できる。カルボキシル基を含有する α 、 β -不飽和単量体を用いると、グリシジル(メタ)アクリレートとの共重合反応時に架橋が生じ、高粘度化やゲル化するため、好ましくない。

【0025】いずれにしても、前記[1]～[4]の各方法を採用する際、ポリマーに関わる前記数値限定範囲を満足するよう、使用単量体や重合体の種類、これらの使用量などの条件設定を適宜に行う必要がある。かかる操作は当事者に周知である。

【0026】本発明においてポリマーと併用する多官能イソシアネートとしては、格別の限定はなく、公知の各種を使用できる。たとえば、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、上記の3量体、多価アルコールと上記ジイソシアネートを反応させたプレポリマーなどを用いることができる。本発明で、多官能イソシアネートをポリマーと併用する理由は、保護層2上への絵柄層3や接着層4の積層に際して、活性エネルギー線照射前の保護層2の粘着性を低く保ち、かつ絵柄層3や接着層4の形成インキに含まれる溶剤への耐性がある程度満足させることにある。すなわち、ポリマーに含有される水酸基と、多官能イソシアネートのイソシアネート基とを反応させ、軽度の熱架橋物を形成させて、上記性能を付与せんとするも

のである。

【0027】ポリマーと多官能イソシアネートの使用割合は、ポリマー中の水酸基数とイソシアネート基数との割合が $1/0.01 \sim 1/1$ 、好ましくは $1/0.05 \sim 1/0.8$ となるように決定される。

【0028】また、保護層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ポリマーおよび多官能イソシアネート以外に、必要に応じて以下のような成分を含有することができる。すなわち、反応性希釈モノマー、溶剤、着色剤などである。また、活性エネルギー線照射に際して電子線を用いる場合には、光重合開始剤を用いることなく十分な効果を発揮することができるが、紫外線を用いる場合には、公知各種の光重合開始剤を添加する必要がある。また、保護層2は、着色したものであっても、未着色のものでもよい。

【0029】保護層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて滑剤を含有させてもよい。保護層2の表面が粗面化されるので、シートとして巻きやすくなり、ブロッキングが生じ難くなるためである。また、擦れや引っ掻きに対する抵抗性を増すことができる。滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、合成ワックス、モンタンワックス等のワックス類、シリコーン系、フッ素系等の合成樹脂類を用いる。滑剤は、0.5～15重量%、好ましくは1～6重量%の量で含有させる。滑剤の量が0.5重量%を下回るとブロッキングの防止や摩擦引っ掻き抵抗の効果が少なくなり、15重量%を上回ると保護層の透明性が極端に悪くなる。

【0030】保護層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、エチレン性不飽和基と水酸基とイソシアネート基を含む。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を加熱すると水酸基とイソシアネート基とが反応し、樹脂が架橋される。また、この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線に露出するとエチレン性不飽和基が重合し、樹脂が架橋される。つまり、保護層2に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、熱および活性エネルギー線の両方により架橋される。

【0031】保護層2の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、リップコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。一般に、保護層2は0.5～30 μ m、好ましくは1～6 μ mの厚さに形成する。保護層2の厚さが0.5 μ mを下回ると耐摩耗性、耐薬品性が弱く、30 μ mを上回るとコスト高となり、また箔切れが悪くなり不必要な部分に保護層2が残ってバリとなる。

【0032】以上のようにして形成された保護層2を加熱することにより、保護層2は活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物となる。この熱架橋反応生成物はタックフリーの状態にあるため、保護層2上に他の層を刷り重ねたり転写材6を巻き取ったりすること

が容易になる。この加熱しただけの段階では、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれるエチレン性不飽和基は架橋されていないので、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は完全には架橋硬化していない。状態換言すれば半ば架橋硬化の状態となる。したがって、保護層2は成形品の曲面に適応でき、クラックを生じない程度の可撓性を有する。加熱による架橋反応は、活性エネルギー線照射による架橋反応に比して制御が容易である。したがって、保護層2を架橋させる程度は、用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の種類、及び成形品の曲率等に依りて適宜定めうる。

【0033】絵柄層3は、保護層2の上に、通常は印刷層として形成する。印刷層の材質としては、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキド樹脂などの樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。絵柄層3の形成方法としては、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの通常の印刷法などを用いるとよい。特に、多色刷りや階調表現を行うには、オフセット印刷法やグラビア印刷法が適している。また、単色の場合には、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、リップコート法などのコート法を採用することもできる。絵柄層3は、表現したい絵柄に応じて、全面的に設ける場合や部分的に設ける場合もある。また、絵柄層3は、金属蒸着層からなるもの、あるいは印刷層と金属蒸着層との組み合わせからなるものでもよい。

【0034】接着層4は、成形品7表面に上記の各層を接着するものである。接着層4は、保護層2または絵柄層3上の、接着させたい部分に形成する。すなわち、接着させたい部分が全面的なら、接着層4を全面的に形成する。また、接着させたい部分が部分的なら、接着層4を部分的に形成する。接着層4としては、成形品7の素材に適した感熱性あるいは感圧性の樹脂を適宜使用する。たとえば、成形品7の材質がポリアクリル系樹脂の場合はポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形品7の材質がポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン共重合体系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂などを使用すればよい。さらに、成形品7の材質がポリプロピレン樹脂の場合は、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂が使用可能である。接着層4の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。なお、保護層2や絵柄層3が成形品7に対して充

分接着性を有する場合には、接着層4を設けなくてもよい。

【0035】なお、転写層5の構成は、上記した態様に限定されるものではなく、たとえば、成形品7の地模様や透明性を生かし、表面保護処理だけを目的とした転写材6を用いる場合には、基体シート1の上に保護層2、および接着層4を上述のように順次形成して転写層5より絵柄層3を省略することができる(図2参照)。

【0036】また、転写層5間に、アンカー層を設けてもよい。アンカー層は、転写層5間の密着性を高めたり、薬品から成形品7や絵柄層3を保護するための樹脂層であり、たとえば、二液硬化性ウレタン樹脂、メラミン系やエポキシ系などの熱硬化性樹脂、塩化ビニル共重合体樹脂などの熱可塑性樹脂を用いることができる。アンカー層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法やスクリーン印刷法などの印刷法がある。

【0037】以下、前記した層構成の転写材6を用い、本発明に係る耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法について説明する。

【0038】まず、接着層4側を下にして、成形品7上に転写材6を配置する(図3参照)。次に、耐熱ゴム状弾性体8例えばシリコンラバーを備えたロール転写機、アップダウン転写機などの転写機を用い、温度80~260℃程度、圧力50~200kg/㎡程度の条件に設定した耐熱ゴム状弾性体8を介して転写材6の基体シート1側から熱または/および圧力を加える。こうすることにより、接着層4が成形品7表面に接着する。次いで、冷却後に基体シート1を剥がすと、基体シート1と保護層2との境界面で剥離が起こる。また、基体シート1上に離型層を設けた場合は、基体シート1を剥がすと、離型層と保護層2との境界面で剥離が起こる。最後に、活性エネルギー線を照射することにより、成形品7に転写された保護層2を完全に架橋硬化させる。なお、活性エネルギー線を照射する工程を、基体シート1を剥離する工程の前に行なってもよい。

【0039】活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、γ線などを挙げることができる。照射条件は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に応じて定められる。

【0040】成形品7としては、材質を限定されることはないが、特に樹脂成形品7、木工製品もしくはこれらの複合製品などを挙げることができる。これらは、透明、半透明、不透明のいずれでもよい。また、成形品7は、着色されていても、着色されていなくてもよい。樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AN樹脂などの汎用樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタ

レート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂などの汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂などのスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラーなどの補強材を添加した複合樹脂も使用できる。

【0041】次に、前記した転写材6を用い、射出成形による成形同時転写法を利用して樹脂成形品7表面に耐磨耗性および耐薬品性を付与する方法について説明する(図4参照)。まず、可動型9と固定型10とからなる成形用金型内に転写層5を内側にし、つまり、基体シート1が固定型10に接するように、転写材6を送り込む。この際、枚葉の転写材6を1枚ずつ送り込んでよいし、長尺の転写材6の必要部分を間欠的に送り込んでよい。長尺の転写材6を使用する場合、位置決め機構を有する送り装置を使用して、転写材6の絵柄層3と成形用金型との見当が一致するようにするとよい。また、転写材6を間欠的に送り込む際に、転写材6の位置をセンサーで検出した後に転写材6を可動型9と固定型10とで固定するようにすれば、常に同じ位置で転写材6を固定することができ、絵柄層3の位置ずれが生じないので便利である。成形用金型を閉じた後、可動型9に設けたゲートより熔融樹脂11を金型内に射出充填させ、成形品7を形成すると同時にその面に転写材6を接着させる。樹脂成形品7を冷却した後、成形用金型を開いて樹脂成形品7を取り出す。最後に、基体シート1を剥がした後、活性エネルギー線を照射することにより保護層2を完全に架橋硬化させる。また、活性エネルギー線を照射した後、基体シート1を剥がしてもよい。

【0042】

【実施例】以下の実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下、部および％は重量基準である。

【0043】実施例1

基体シートとして厚さ38 μ mのポリエステル樹脂フィルムを用い、基体シート上に、メラミン樹脂系離型剤をグラビア印刷法にて1 μ mの厚さに塗布し離型層を形成した後、その上に下記ワニスA200部(固形分100部)、1,6-ヘキサジイソシアネート3量体(商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製)5部および光重合開始剤(商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製)5部を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。150℃で20秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させ、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成して転写材を得

た。

【0044】なお、ワニスAは、以下のようにして得た。まず、攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、グリシジルメタアクリレート(以下、GMAという)175部、メチルメタクリレート(以下、MMAという)75部、ラウリルメルカプタン1.3部、酢酸ブチル1000部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNという)7.5部を仕込んだ後、窒素気流下に約1時間かけて系内温度が約90℃になるまで昇温し、1時間保温した。次いで、あらかじめGMA525部、MMA225部、ラウリルメルカプタン3.7部およびAIBN22.5部からなる混合液を仕込んだ滴下ロートより、窒素気流下に混合液を約2時間を要して系内に滴下し、3時間同温度に保温後、AIBN10部を仕込み、1時間保温した。その後、120℃に昇温し、2時間保温した。60℃まで冷却後、窒素導入管を空気導入管につけ替え、アクリル酸(以下、AAという)355部、メトキノン2.0部およびトリフェニルフォスフィン5.4部を仕込み混合した後、空気バブリング下にて、110℃まで昇温した。同温度にて8時間保温後、メトキノン1.4部を仕込み、冷却して、不揮発分が50%となるよう酢酸エチルを加え、ワニスAを得た。ワニスAに含まれるポリマーは、アクリル当量270g/eq、水酸基価204、重量平均分子量18000(GPCによるスチレン換算による)であった。

【0045】この転写材を用い成形同時転写法を利用して成形品の表面に転写した後、基体シートを剥がし、紫外線を照射して保護層を完全に架橋硬化した。なお、成形条件は、樹脂温度240℃、金型温度55℃、樹脂圧力約300kg/cm²とした。成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦95mm、横65mm、立ち上がり4.5mm、コーナー部のR2.5mmのトレイ状に成形した。照射条件は、120W/cm、6灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード15m/minとした。

【0046】実施例2

基体シートとして厚さ38 μ mのポリエステル樹脂フィルムを用い、基体シート上に、メラミン樹脂系離型剤をグラビアコート法にて1 μ mの厚さに塗布し離型層を形成した後、その上に下記ワニスA200部(固形分100部)、1,6-ヘキサジイソシアネート3量体(商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製)10部および光重合開始剤(商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製)5部を配合した保護層をリップコート法にて順次形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。150℃で20秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させ、アンカー層としてウレタン系インキ、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成して転写材を得た。

【0047】この転写材を用い成形同時転写法を利用して実施例1と同様に成形品の表面に転写した後、基体シ

ートを剥がし、紫外線を照射して保護層を完全に架橋硬化した。照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード2.5m/minとした。

【0048】実施例3

実施例1のワニスAに代えて、ワニスBを用いた外は実施例1と同様に実施した。ワニスBは、初期仕込みでの単量体使用量をGMA250部、後仕込みでの単量体使用量をGMA750部に変え、AAの使用量を507部に変化させた。ワニスBに含まれるポリマーは、アクリル当量214g/e q、水酸基価262、重量平均分子量20000であった。

【0049】比較例A1

シリコン系樹脂（東芝シリコン株式会社製「TPR6701」）を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した後、転写材作製時に加熱により保護層を完全に架橋硬化させたこと、転写後に紫外線を照射しないことの外は実施例1と同様に実施した。

【0050】比較例A2

重合性二重結合を有するウレタンアクリレートと反応性希釈剤および光重合開始剤を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した後、転写材作製時に紫外線照射により保護層を完全に架橋硬化させたこと、転写後に紫外線を照射しないことの外は実施例1と同様に実施した。転写材作製時の照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ5cm、ベルトスピード20m/minとした。

【0051】比較例A3

重合性二重結合を有するウレタンアクリレートと熱可塑性アクリル樹脂および光重合開始剤を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した後、転写材作製時に紫外線

を第一段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を半ば架橋硬化させ、転写後に再度、紫外線を第二段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を完全に架橋硬化させる外は実施例1と同様に実施した。転写材作製時の照射条件は、120w/cm、1灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード50m/minとした。

【0052】比較例B

実施例のワニスAやワニスBに代えて、ワニスCを用いた外は実施例1と同様に実施した。ワニスCは、初期仕込みでの単量体使用量を、GMA125部、MMA125部、後仕込みでの単量体使用量をGMA375部、MMA375部に変え、AAの使用量を254部に変化させた。ワニスCに含まれるポリマーは、アクリル当量355g/e q、水酸基価158、重量平均分子量17000であった。

【0053】上記の実施例1～3および比較例A1～3、比較例Bについて、それぞれクラックの有無、耐薬品性、耐摩耗性の性能評価を行なった（表1）。クラックの有無は、成形品曲面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。耐薬品性は、ガーゼにメタノールを含浸させ、50往復擦った後の表面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。耐摩耗性は、1cm角の#000ステールワールに荷重（100g、300g）をかけ、可動距離2cm、2往復/秒で、200往復後の表面の傷つき程度を観察し、目視判定により、○良好、△やや不良、×不良のいずれかで評価した。

【0054】

〔表1〕

	クラック	耐薬品性	耐磨耗性	
			100g	300g
実施例1	○	○	○	△
実施例2	○	○	○	△
実施例3	○	○	○	○
比較例A1	△	△	△	×
比較例A2	×	○	○	○
比較例A3	○	△	△	×
比較例B	○	○	×	×

【0055】表1の評価結果から、次のことが明らかである。すなわち、最外層にアクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層を有する実施例1～3は、耐磨耗性および耐薬品性に優れ、成形品曲面部においてクラックが発生していない。これに対して、比較例A1はクラック、耐磨耗性、耐薬品性のいずれも満足すべき結果が得られず、比較例A2は耐磨耗性、耐薬品性で優れていてもクラックが多く発生し、比較例A3はクラックが発生しないが耐磨耗性、耐薬品性で劣るものであった。また、実施例1～3と同じく活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層を有する比較例Bも、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含有されるポリマーのアクリル当量が特定範囲を超えているため、耐磨耗性が劣っている。

【0056】

【発明の効果】本発明は、保護層が、(メタ)アクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなり、成形品の表面に転写されたこの保護層が活性エネルギー線照射により架橋硬化されるので、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品を得ることができ、かつ成形品曲面部においてクラックを発生させない。また、転写材作製時に加熱により保

護層を半ば架橋硬化させるため、活性エネルギー線照射に際し巨大な活性エネルギー線照射装置が不要であり、低コストで済む。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る転写材の一実施例を示す模式断面図である。

【図2】本発明に係る転写材の他の実施例を示す模式断面図である。

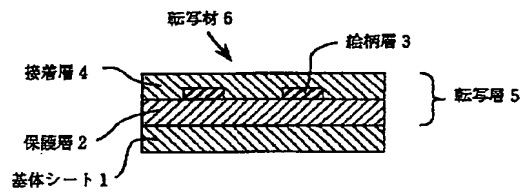
【図3】本発明に係る転写材を用いた耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図である。

【図4】本発明に係る転写材を用いた耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。

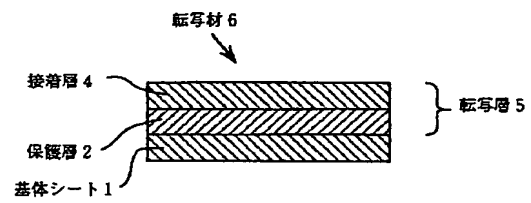
【符号の説明】

- 1 基体シート
- 2 保護層
- 3 絵柄層
- 4 接着層
- 5 転写層
- 6 転写材
- 7 成形品
- 8 耐熱ゴム状弾性体
- 9 可動型
- 10 固定型
- 11 溶融樹脂

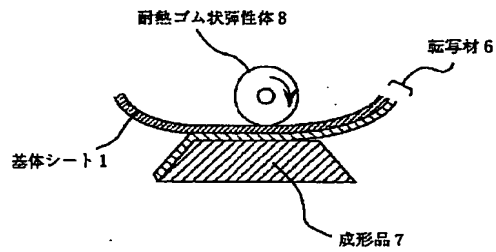
【図1】



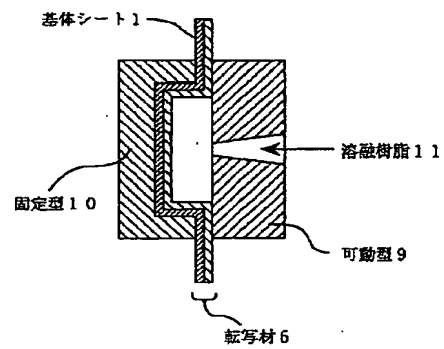
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.